



REC'D 14 JUL 2004

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 27 009.4

Anmeldetag: 12. Juni 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67056 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Mischungen enthaltend Isocyanat und
Stabilisator

IPC: C 07 C, C 08 G

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt

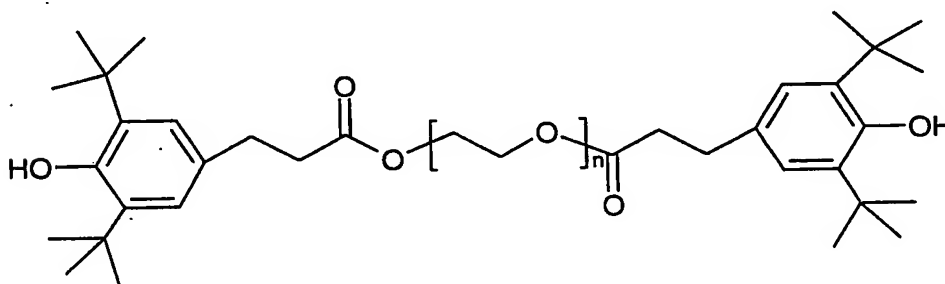
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Patentansprüche

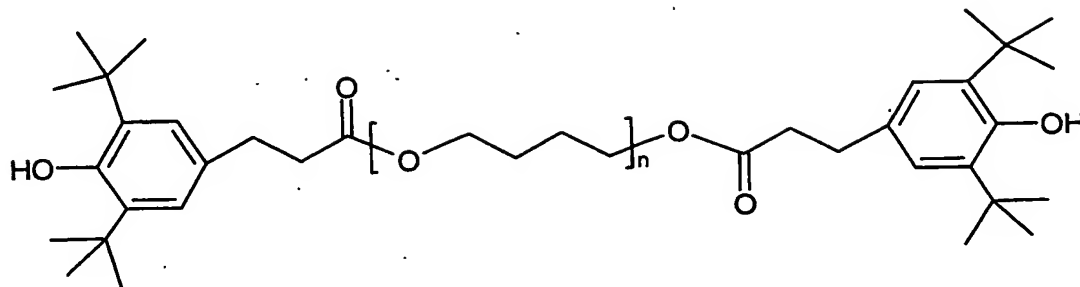
1. Mischung (1) enthaltend (a) Isocyanat und (b) Stabilisatoren mit einem Molekulargewicht zwischen 600 g/mol und 10000 g/mol enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen.
2. Mischung (1) enthaltend (a) Isocyanat und (b) Stabilisatoren enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen, die durch ein Polyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $40 \times F$ g/mol bis $1000 \times F$ g/mol, bevorzugt $75 \times F$ g/mol bis $500 \times F$ g/mol, insbesondere $90 \times F$ g/mol bis $150 \times F$ g/mol, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen im Molekül darstellt, als Verbindungsrest (II) miteinander verbunden sind.
3. Mischung (1) gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Stabilisator (b) die phenolischen Gruppen als Wirkstoffgruppen (I) durch einen Verbindungsrest (II) verbunden sind.
4. Mischung (1) gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass für (II) das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) kleiner ist als das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w).
5. Mischung (1) enthaltend (a) Isocyanat und als Stabilisator (b)

(X)



und/oder

(XX)



5 jeweils mit der folgenden Bedeutung für n: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 oder 31.

6. Mischung (1) gemäß Anspruch 1, 2 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Stabilisator (b) in einer Menge zwischen 1 ppm und 50000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung (1), in der Mischung (1) enthaltend Isocyanat und Stabilisator, enthaltend ist.

10

7. Mischung (1) gemäß Anspruch 1, 2 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Isocyanat (a) 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI) und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) in der Mischung enthalten ist.

15

8. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Isocyanatkomponente zur Umsetzung mit gegenüber Isocyanat reaktiven Verbindungen eine Mischung (1) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 einsetzt.

20

Mischungen enthaltend Isocyanat und Stabilisator

Beschreibung

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf Mischung (1) enthaltend (a) Isocyanat und (b) bevorzugt amorphe oder flüssige Stabilisatoren mit einem Molekulargewicht zwischen 600 g/mol und 10000 g/mol, bevorzugt zwischen 700 g/mol und 3000 g/mol enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, bei denen diese Mischungen als
- 10 Isocyanatkomponente eingesetzt wird.

- 15 Aufgrund ihrer vielfältigen Einsatzmöglichkeiten gehören Polyurethane zu den mengenmäßig wichtigsten Kunststoffen. Typische Polyurethananwendungen sind Weichschaumanwendungen wie Matratzen, Teppichhinterschäumungen, Halbhartschäume, Hartschäume zur Dämmung, zellige Elastomere, kompakte Elastomere, thermoplastische Polyurethane, Faser- und Lackanwendungen.

- 20 Ein Rohstoff zur Herstellung des Polyurethans ist das Isocyanat. Beispiele für Isocyanate sind MDI, TDI und HDI. Je nach Zahl der Kerne kann man auch noch zusätzlich zwischen z.B. Monomer-MDI mit 2 Isocyanatgruppen, z.B. 4,4'-MDI, und Polymer-MDI unterscheiden. Zusätzlich kann man aus Monomerisocyanaten durch Urethdionbildung oder Isocyanurat-, bzw. Biuretbildung mehrkernige- bzw. höherfunktionelle Isocyanate herstellen.

- 25 Organische Isocyanate neigen schon bei der Lagerung zu Verfärbungen. Insbesondere bei höheren Temperaturen, z.B. in einem Vorlagebehälter einer Verarbeitungsmaschine, kann diese Verfärbung zu einer nicht unerheblichen Minderung der Produktqualität führen. Aus diesem Grund ist es Stand der Technik, Isocyanate zu stabilisieren.

- 30 Bekannte Stabilisatoren zur Stabilisierung von Isocyanaten sind sterisch gehinderte Phenole, Aromatische Amine, Thioverbindungen, Phenothiazine, Phosphite, bzw. Gemische dieser Produkte. Am häufigsten wird 2,6-di-tert.butyl-4-methylphenol (BHT) zur Stabilisierung verwendet.

- 35 Isocyanate sind allerdings nur Vorprodukte für das eigentliche Produkt Polyurethan, das wie oben beschrieben in viele verschiedene Anwendungen gehen kann. Mitunter kann eine falsche Auswahl des Stabilisators die Eigenschaften des Endproduktes negativ beeinflussen. So neigen aromatische Amine zu starken Verfärbungen, wenn
- 40 sie mit Sonnenlicht bestrahlt werden. Eine Polyurethanfolie hergestellt aus einem mit einem aromatischen Amin stabilisierten Isocyanat ist deshalb nur bedingt für den

Einsatz in direktem Sonnenlicht geeignet. BHT wiederum ist ein Stabilisator mit einer hohen Flüchtigkeit. Mitunter kann es daher schon bei der Verarbeitung des Isocyanates zu dem fertigen Polyurethan zu einer Verflüchtigung kommen. Dies kann zu Umwelt- sowie arbeitsplatzhygienischen Problemen führen. Zudem kann das BHT
5 später aus dem fertigen Produkt herausmigrieren und verdampfen. Dies kann z.B. in der Automobilindustrie zum Überschreiten der vorgeschriebenen Werte für flüchtige Ausdunstungen des Polyurethans führen.

10 In der WO 99/48863 wird daher die Verwendung von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure-estern zur Stabilisierung von Isocyanaten vor.

Allerdings sind nicht alle 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäureester zur Stabilisierung von Isocyanaten gleichermaßen geeignet. So sind viele 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäureestern hochkristallin mit einem hohen Schmelzpunkt. Beispiele hierfür sind die unter den Marken Irganox[®] 1330, Irganox[®] 1010
15 und Irganox[®] 1098 vermarkteten Produkte der Firma Ciba Specialty Chemicals. Diese Produkte lassen sich unter den für die Verarbeitung von Isocyanaten üblichen Temperaturen nicht in das Isocyanat einarbeiten. Andere 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäureestern wiederum haben zwar eine höhere Molmasse als das BHT,
20 die Molmasse reicht aber immer noch nicht aus, um den strengen Fogging- und Flüchtigkeitwerten mancher Anwendungen gerecht zu werden. Beispiele hierfür sind der 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäuremethylester und Irganox[®] 1135.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, Mischungen (1) enthaltend Isocyanat und Stabilisator bzw. einen Stabilisator für Isocyanate zu entwickeln, der Isocyanate gegen Verfärbung bei Lagerung und Erwärmung schützt, leicht einarbeitbar und möglichst nicht flüchtig ist und zudem das Polyurethanendprodukt nicht in seinen Eigenschaften und damit seiner Verwendung einschränkt.

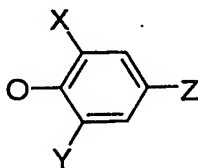
30 Diese Aufgabe konnte durch die eingangs beschriebenen Mischungen gelöst werden.

Bevorzugt sind Mischungen (1) enthaltend (a) Isocyanat und (b) bevorzugt amorphe oder flüssige Stabilisatoren enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen, die durch ein Polyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $40 \times F$ g/mol bis
35 $1000 \times F$ g/mol, bevorzugt $75 \times F$ g/mol bis $500 \times F$ g/mol, insbesondere $90 \times F$ g/mol bis $150 \times F$ g/mol, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen im Molekül darstellt, als Verbindungsrest (II) miteinander verbunden sind. Zur Berechnung des Molekulargewichtsbereiches wird somit die Anzahl der phenolischen Gruppen mit dem entsprechenden Faktor multipliziert, beispielsweise mit 40 und 1000. Bei einer Anzahl
40 von zwei phenolischen Gruppen ($F=2$) erhält man somit einen Molekulargewichts-

bereich von 80 bis 2000 g/mol. Der erfindungsgemäß bevorzugte Verbindungsrest (II) weist somit bevorzugt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von $40 \times F$ g/mol bis $1000 \times F$ g/mol, bevorzugt $75 \times F$ g/mol bis $500 \times F$ g/mol, insbesondere $90 \times F$ g/mol bis $150 \times F$ g/mol auf, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen als Wirkstoffgruppen (I) darstellt. Dieses Molekulargewicht bezieht sich auf (II). Bevorzugt sind Stabilisatoren, bei denen $F=2$ ist, d.h. die zwei phenolische Gruppen aufweisen.

Die Stabilisatoren enthalten somit bevorzugt zwei Struktureinheiten. Zum einen mindestens zwei phenolische Gruppen als Wirkstoffgruppen (I), die über einen kompatibilisierend und amorphisierend wirkendes Polyol, beispielsweise Polyether, Polyester, Polycarbonatdiol, Polythioether und/oder Polyetherpolythioether miteinander verbunden sind. Der Polyether, Polyester, Polycarbonatdiol, Polythioether und/oder Polyetherpolythioether stellt den Verbindungsrest (II) dar. Die Verbindung der phenolischen Gruppen (I) mit dem Verbindungsrest (II) kann beispielsweise über Estergruppen, Amidgruppen und/oder Thioestergruppen, bevorzugt Estergruppen hergestellt werden. Beispielsweise kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren demnach durch allgemein bekannte Veresterung und/oder Amidierung von Wirkstoffen, die mindestens eine phenolische Gruppe sowie mindestens eine Carboxylgruppe aufweisen, mit Polyethern, Polycarbonatdiolen, Polyestern, Polythioethern und/oder Polyetherpolythioethern, die mindestens zwei freie, gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen aufweisen, beispielsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen, erfolgen. Überraschenderweise hat sich dabei gezeigt, dass die Farbe der Stabilisatoren dann besonders gut ist, wenn bei der Synthese ein Reduktionsmittel zugegen ist, bevorzugt eine Phosphorverbindung, insbesondere eine Phosphorverbindung des dreiwertigen Phosphors. Beispiele für geeignete Phosphorverbindungen sind zu finden in Beispielen für Phosphorverbindungen sind zu finden in *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), S.109-112.

Beispielsweise können als Wirkstoffgruppen (I) folgende Gruppen



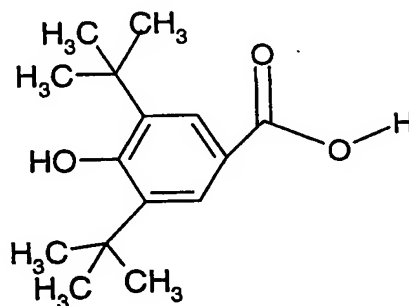
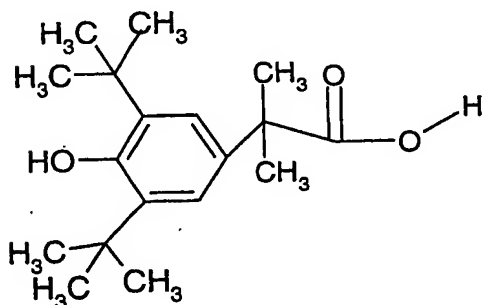
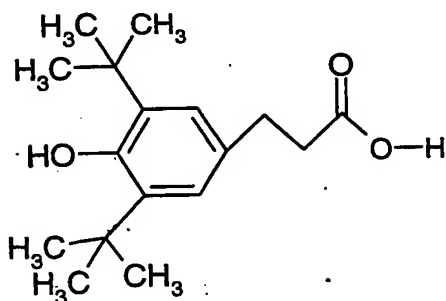
vorliegen:

wobei

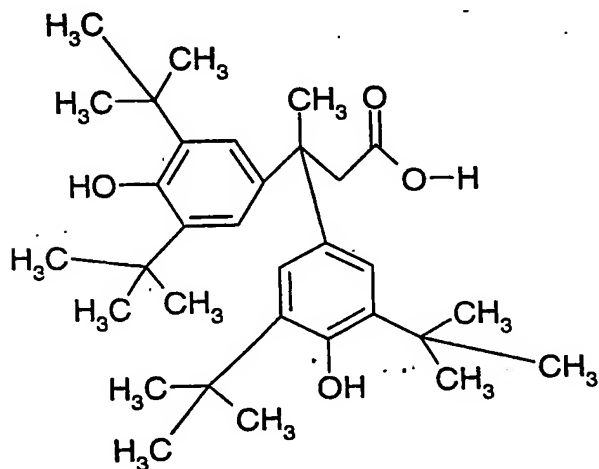
X, Y: unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettige, verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

Z: mindestens eine über einen Alkylenrest mit dem Phenolrest verbundene Carboxylgruppe.

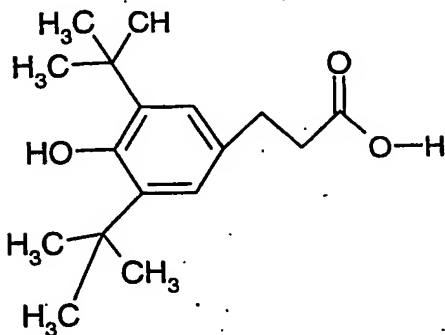
5 Bevorzugt werden als Ausgangsgruppen folgende Verbindungen eingesetzt:



10



Besonders bevorzugt als (I) ist folgende Verbindung:



- 5 Der Rest (I) kann zur Verbindung mit dem Verbindungsrest (II) als Anhydrid, Säurechlorid, Ester oder freie Säure eingesetzt werden. Entsprechend variiert der Rest „R“ bzw. „Z“ in den obigen Formeln. Diese phenolischen Gruppen (I) werden erfindungsgemäß durch einen Verbindungsrest (II) über die Carboxylgruppe von (I) miteinander verbunden.

10

Durch das bevorzugte Molekulargewicht von (II) wird das Massenverhältnis von kompatibilisierendem Rest (II) zur Wirkstoffgruppe (I) optimiert. Bei der Bestimmung des Molekulargewichts (II) ist gegebenenfalls der Stickstoff oder der Sauerstoff, über den (II) in der Amid- oder Esterstruktur an (I) gebunden ist, mitzuzählen.

15

Bevorzugt sind somit Stabilisatoren (b), in dieser Schrift auch als Antioxidantien bezeichnet, in denen die phenolischen Gruppen als Wirkstoffgruppen (I) durch einen Verbindungsrest (II) verbunden sind. Dabei sind Verbindungsreste (II) bevorzugt, bei denen die Molmasse nicht einheitlich ist, d.h. bei denen das zahlenmittlere Molekulargewicht kleiner als das gewichtsmittlere Molekulargewicht ist ($M_n < M_w$) ist. Durch diese Molekulargewichtsverteilung wird eine unerwünschte Kristallisation der Stabilisatoren unterdrückt.

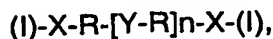
20

- Als Verbindungsrest (II) können beispielsweise allgemein übliche Polyole, beispielsweise Polyester, Polycarbonatdiol, Polyether, Polythioether und/oder Polyetherpolythioether, bevorzugt Polyether eingesetzt werden, die mindestens zwei gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen aufweisen, beispielsweise Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und/oder Aminogruppen, beispielsweise primäre Aminogruppen, die mit Carboxylgruppen von (I) umgesetzt werden können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren. Der Verbindungsrest (II) kann linear oder verzweigt aufgebaut sein.

25

30

Beispielsweise können die Stabilisatoren (b) folgende allgemeine Struktur aufweisen:



5 oder, wenn der Stabilisator eine Funktionalität > 2 hat,



wobei

10

(I) die eingangs dargestellte Wirkstoffgruppe darstellt, die über ihre Carboxylgruppe gebunden ist,

X: -O-, -S- oder -NH-, bevorzugt -O-

15

Y: -O- oder -S-, bevorzugt -O-

R: C₂- bis C₁₂-Alkyl, wobei der Alkylrest geradkettig oder verzweigt sein kann

20

n: eine ganze Zahl darstellt, mit der das erfindungsgemäße Molekulargewicht erreicht wird

A: Kohlenwasserstoffgerüst mit 3-20 Kohlenstoffatomen

25

z: 3, 4, 5, 6, 7 oder 8

und wobei X, Y und R, soweit sie mehrfach in (II) vorkommen, jeweils unabhängig voneinander unterschiedliche Bedeutungen haben können. Z.B. kann X innerhalb eines Verbindungsrestes (II) sowohl Schwefel als auch Sauerstoff bedeuten. Die Definition von n gilt für alle in dieser Schrift vorkommenden Formeln.

30

Bevorzugt kommen als Verbindungsrest (II) folgende Reste in Betracht:

35

Polytetrahydrofuran mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 200 g/mol und 300 g/mol,

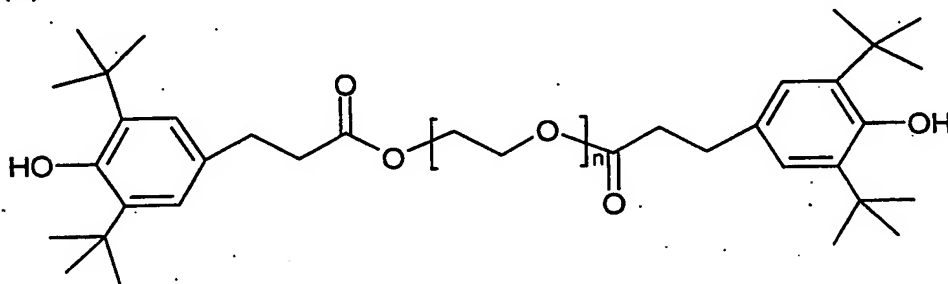
Polyethylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 150 g/mol und 300 g/mol.

40

Darüber hinaus kann es vorteilhaft sein, verschiedene Reste (II) zu vermischen und die Mischung mit (I) umzusetzen, um die Viskosität, Kompatibilität, Löslichkeit und das Ausblühverhalten des resultierenden Stabilisators ideal einzustellen.

- 5 Besonders bevorzugt sind Mischungen (1) enthaltend den folgenden phenolischen Stabilisator (b):

(X)



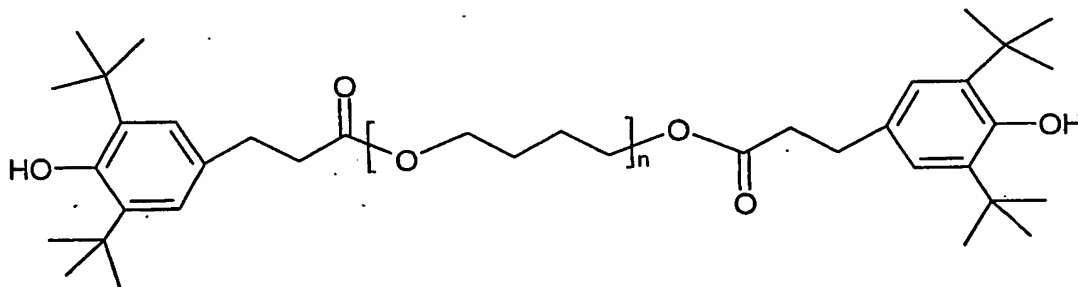
10

wobei n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 1 und 31 bedeutet, bevorzugt 2, 3, 4, 5, oder 6, besondere bevorzugt 3 oder 4. Insbesondere wird die n derart gewählt, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des Stabilisators zwischen 700 g/mol und 800 g/mol liegt. Besonders bevorzugt wird n derart gewählt, dass in dem Kollektiv, d.h. der Stabilisatormischung enthaltend die einzelnen Stabilisatormoleküle, das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung größer ist als das zahlenmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung.

15

- 20 Besonders bevorzugt sind des weiteren Mischungen (1) enthaltend den folgenden phenolischen Stabilisator (b):

(XX)



25

wobei n eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 31 bedeutet, bevorzugt 2, 3, 4, 5, oder 6, besondere bevorzugt 3 oder 4. Besonders bevorzugt wird n derart gewählt, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des Stabilisators zwischen 700 g/mol und

- 900 g/mol liegt. Besonders bevorzugt wird n derart gewählt, dass in dem Kollektiv, d.h. der Stabilisatormischung enthaltend die einzelnen Stabilisatormoleküle, das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung größer ist als das zahlenmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung. D.h., dass die bevorzugten Antioxidantien (X) und (XX) besonders bevorzugt in Mischungen aus verschiedenen Verbindungen der Formel (X) und/oder (XX), die sich in den Zahlen für n unterscheiden, eingesetzt werden. Der Anteil der Moleküle mit $n=1$, $n=2$, $n=3$ usw. bis $n=31$ wird dabei bevorzugt so gewählt, dass die zahlenmittlere Molmasse der Antioxidantienmischung der als vorteilhaft erkannten Molmasse entspricht. Bevorzugt wird der Anteil der Moleküle mit $n=1$, $n=2$, $n=3$ bis $n=31$ so gewählt, dass die zahlenmittlere Molmasse der Antioxidantienmischung, d.h. des erfindungsgemäßen Stabilisators (b), zwischen 600 g/mol und 10000 g/mol, bevorzugt zwischen 700 g/mol und 10000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 700 g/mol und 3000 g/mol beträgt, insbesondere zwischen 700 g/mol und 900 g/mol beträgt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Antioxidantienmischungen verwendet, deren Polydispersität P_d größer 1 ist, d.h., ihre zahlenmittlere Molmasse ist kleiner als ihre gewichtsmittlere Molmasse ist. Dies ist beispielsweise dann erfüllt, wenn das Antioxidans aus einer Mischung aus verschiedenen Molekülen der Struktur (x) oder (xx) mit unterschiedlichen n besteht.
- Der Vorteil eines flüssigen Stabilisators ist die im Vergleich zur Feststoffdosierung leichte Flüssigdosierung. Dies bedingt, dass der fertige Stabilisator eine bestimmte Viskosität besitzt.
- Geeignet für eine leichte Einarbeitung sind solche Reste (II), bei denen das Kondensationsprodukt aus (I) und (II) eine Viskosität bei Raumtemperatur (25°C) von $\eta = 10^{-2}$ – 10^2 Pas hat, bevorzugt aber $\eta = 10^{-1}$ – 10^1 Pas besitzen. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen (1) die Stabilisatoren (b) in einer Menge von 1 ppm bis 50000 ppm, bevorzugt 100 ppm bis 10000 ppm, besonders bevorzugt 200 ppm bis 1500 ppm, insbesondere 250 bis 750 ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung (1) enthaltend Isocyanat und Stabilisator. Zusätzlich zu denen erfindungsgemäßen Stabilisatoren können weitere allgemein bekannte Stabilisatoren in den Mischungen eingesetzt werden, beispielsweise Phosphite, Thiosynergisten, HALS-Verbindungen, UV-Absorber, Quencher, und sterisch gehinderte Phenole.
- Als bevorzugt organische Isocyanate (a) können allgemein bekannte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate eingesetzt werden, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylendiisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylén-diisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-

isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis-(isocyanatomethyl)cyclohexan (HMDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-diisocyanat und/oder 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI),
5 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), polymeres MDI, Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder Phenylendiisocyanat. Die in der erfindungsgemäßen Mischung (1) enthaltenden Isocyanate können gegebenenfalls modifiziert
10 vorliegen, z.B. als Biurete, Allophanate, und/oder Urethan und/oder Harnstoffstrukturen aufweisen. Als Isocyanat (a) bevorzugt sind 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI) und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI).

Alle in dieser Schrift genannten Molekulargewichte weisen die Einheit [g/mol] auf.

15 Die erfindungsgemäßen Mischungen (1) werden bevorzugt in Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Die Herstellung von Polyurethanen, die gegebenenfalls Harnstoff-, Biuret-, Allophanat- und/oder Isocyanuratstrukturen aufweisen können, ist allgemein bekannt und erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von
20 (a) Isocyanaten mit (k) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10000 gegebenenfalls in Gegenwart von (d) Katalysatoren, (e) Treibmitteln und/oder (f) üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen. Erfindungsgemäß wird als Isocyanatkomponente zur Umsetzung mit gegenüber Isocyanat reaktiven Verbindungen die erfindungsgemäße Mischung (1) eingesetzt, bevorzugt als
25 alleinige Isocyanatkomponenten, gegebenenfalls aber auch zusammen mit weiteren Isocyanaten. Als Polyurethanprodukte kommen beispielsweise Weichschaum-anwendungen wie Matratzen, Teppichhinterschäumungen, Halbhartschäume, Hartschäume zur Dämmung, zellige Elastomere, kompakte Elastomere, thermoplastische Polyurethane und Faser- und Lackanwendungen in Betracht. Die Herstellung dieser
30 Produkte ist vielfältig beschrieben worden.

Die erfindungsgemäßen Vorteile sollen anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

35 Beispiele

Beispiel 1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Stabilisators

40 110 g Polytetrahydrofuran (PTHF 250) (Molekulargewicht 226,85 g/mol ; 0,4849 mol) wurden mit 277,9 g 3-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester

10

(Molekulargewicht 292,4 g/mol; 0,9504 mol) sowie 1000 ppm Kaliummetholat in einen 500-ml-Kolben gegeben. Die Lösung wurde mit Stickstoff gespült und dann unter Rühren auf 140°C erhitzt. Durch die Lösung wurde während der Reaktion weiterhin Stickstoff durchgeleitet. Das entstandene Methanol wurde in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren. Nach 7 h wurde die Reaktion beendet. Die Analyse mittels GPC zeigte einen vollständigen Umsatz des 3-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester. Zur Entfernung des Kaliummetholats wurde bei 80°C Phosphorsäure (85 % der stöchiometrischen Menge des Kaliummetholats) zugegeben. Nach 30 min Rühren erfolgte die Zugabe von 3 Gew.-% Wasser bei 80°C bei einer Rührzeit von 2 h. Anschließend wurde das überschüssige Wasser durch Destillation entfernt, sowie das ausgefallene Salz abfiltriert.

Beispiel 2: Herstellung eines erfindungsgemäßen Stabilisators

25 g eines Polyethylenglykol (Pluriol® E 200, BASF Aktiengesellschaft) (OHZ 557 mgKOH/g) wurden mit 71,13 g 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester (Firma Raschig) in einen Vierhalskolben eingewogen und auf 145°C aufgeheizt. Während der Aufheizphase und der Umesterungsreaktion wurde kontinuierlich ein Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Nach Erreichen der 145°C wurden 0,177 g = 2000 ppm Kaliummetholat zu der Lösung gegeben, um die eigentliche Umesterungsreaktion zu starten. Das entstandene Methanol wurde in einer nachgeschalteten Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren. Nach 6 h Reaktionszeit wurde das Produkt auf 80°C abgekühlt. Anschließend wurden 0,246 g 85%ige Phosphorsäure zur Neutralisation des Produktes in den Kolben gegeben. Das Produkt wurde noch eine halbe Stunde lang bei 80°C gerührt und anschließend über einen Druckfilter der Firma SeitzSchenk mit einem Filter Typ T750 (Rückhalterate 4 bis 10 µm) filtriert. Der Umsatz der Umesterungsreaktion, bestimmt über Gelpermeationschromatographie lag bei allen Beispielen oberhalb 95 %. Der Kaliumgehalt wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt und lag für alle Versuche unterhalb 20 ppm Kalium.

Beispiel 3: Untersuchungen zur Flüchtigkeit

Irganox® 1135 und der erfindungsgemäße Stabilisator aus Beispiel 1 wurden mittels Thermogravimetrie auf ihre Flüchtigkeit hin untersucht. Dazu wurden beide Produkte mit einer Heizrate von 2,5 K/min hochgeheizt und die Gewichtsabnahme der Probe aufgezeichnet. Der erfindungsgemäße Stabilisator zeigte eine deutlich geringere Flüchtigkeit.

Beispiel 4: Löslichkeit in Isocyanaten

- 1000 ppm Irganox® 1330 wurden zu 4,4' MDI gegeben und die Mischung bei 45°C im Heizschrank gelagert. Selbst nach 12 h ist noch ein Bodensatz des Stabilisators zu sehen. Demgegenüber vermischt sich der erfindungsgemäße Stabilisator aus Beispiel 1 und 2 augenblicklich homogen mit dem MDI.

Beispiel 5: Stabilisierung von Isocyanaten

- 10 Lupranat® ME (BASF Aktiengesellschaft) wurde mit den kommerziellen phenolischen Stabilisatoren Irganox® 1076, und Irganox® 1141 stabilisiert. Zum Vergleich wurde ein Versuch mit dem erfindungsgemäßen Stabilisator aus Beispiel 2 zur Stabilisierung verwendet. Das Isocyanat wurde bei 42°C bis zu 8 Wochen lang gelagert. Zur Bestimmung der Verfärbung des Isocyanates als Güter der Stabilisierung wurde die
- 15 Apha-Zahl gemessen. Aus der Tabelle 1, in der die Alpha-Zahl in Abhängigkeit von der Zeit für die verschiedenen Stabilisatoren angegeben sind, ist zu entnehmen, dass der erfindungsgemäße Stabilisator, zum Teil trotz der geringeren Konzentration, das MDI hervorragend schützt.

20 Tabelle 1

Zeit in Wochen	1000 ppm Irganox® 1076	600 ppm Irganox® 1141	600 ppm Stabilisator aus Beispiel 2
0	18	53	18
1	13	51	13
2	17	113	16
3	22	264	17
4	33	613	19
6	82		30

Beispiel 6:

- 25 155 g eines trifunktionellen Polyetherols (BASF Aktiengesellschaft) und 200 g 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester wurden in einen 500 ml Kolben gegeben. Es wurde unter Stickstoffspülung auf 100 °C erwärmt. Dann wurden 35 mg Titan-tetrabutylat zugegeben. Unter Rühren und weiterer Stickstoffspülung wurde auf
- 30 165 °C erwärmt und ein leichtes Vakuum angelegt. Nach 2 h bei 165°C wurde auf

12

170°C erwärmt und nach weiteren 2 h auf 175 °C. Nach weiteren 4 h wurde die Reaktion beendet.

Beispiel 7:

5

122,6 g 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäuremethylester (420 mmol), 48,3 g Polyetheramin D 230 (BASF Aktiengesellschaft), 2 g p-Toluolsulfonsäure (10 mmol), und 0,5 g 50%ige Hypophosphorige Säure wurden in einen 500 ml Kolben gegeben und auf 180 °C erhitzt. Das entstehende Methanol wurde über eine Destillationsbrücke abgetrennt. Der Umsatz wurde über die Aminzahl bestimmt. nach 4 h betrug

10

der Umsatz 91 %. Das Produkt war hellgelb, glasartig und klar.

Mischungen enthaltend Isocyanat und Stabilisator

Zusammenfassung

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf Mischung (1) enthaltend (a) Isocyanat und (b) Stabilisatoren mit einem Molekulargewicht zwischen 600 g/mol und 10000 g/mol g/mol enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen.